

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-009358

(43)Date of publication of application : 12.01.1989

---

(51)Int.Cl.

G01N 27/58  
H01M 4/86

---

(21)Application number : 62-162496

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 01.07.1987

(72)Inventor : MORI KAZUTAKA  
TSUNEYOSHI KIKUJI

---

### (54) ELECTRODE MATERIAL

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve the performance of an electrode, by mixing a zirconia or ceria, which is an ion conductive oxide, into a perovskite type composite oxide.

**CONSTITUTION:** As an electrode material, which is used for electrodes for fuel batteries, electrodes for electrolyte devices, electrodes for gas sensors and the like, zirconia or ceria, which is an ion conductive oxide, is mixed in a perovskite composite oxide. Namely, the powder of the ion conductive oxide is uniformly mixed into the powder of the perovskite composite oxide by utilizing a ball mill. The mixture is made to be a paste state. The paste is applied on a solid state electrolyte material, which is to become a base, and baked. Or the paste is bonded on the surface of the solid-state electrolyte material by a flame spraying method. Thereafter, the paste is baked. Thus an electrode is formed. When the mixing quantity of the ion conductive oxide is made to be about 10W90wt.%, a remarkable improvement in performance is recognized. It is desirable that the electrode obtained in this way generally have high adhesion and porous property. Since diffusion is accelerated by the addition of the ion conductive oxide, the electrode can be considerably elaborate.

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-9358

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 昭和64年(1989)1月12日

G 01 N 27/58  
H 01 M 4/86B-7363-2G  
T-7623-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭発明の名称 電極材料

⑯特 願 昭62-162496

⑰出 願 昭62(1987)7月1日

⑱発明者 森 一 剛 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

⑲発明者 常吉 紀久士 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

⑳出願人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

㉑代理人 弁理士 内田 明 外3名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

電極材料

## 2. 特許請求の範囲

ペロブスカイト型複合酸化物とイオン導電性酸化物の混合物からなることを特徴とする電極材料。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は燃料電池用電極、電解装置用電極、ガスセンサー用電極などに用いられる電極材料に関する。

〔従来の技術〕

従来、燃料電池用電極、電解装置用電極、ガスセンサー用電極には導電性の高い金属、酸化物が使用されている。金属電極では金属単体のもの、多孔質体のもの、金属箔を貼り付けたものなど種々の形状で使用されている。

酸化物材料では酸化物粉体を焼結させたり、又は溶射などの方法により薄膜を形成して使用

している。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従来の電極では電極材料が銀、白金、ペロブスカイト型複合酸化物などの単一相で使用されていた。これらの電極のうち、銀は比較的低温においてもガスセンサーでは応答性が高くよい材料と考えられているが、価格が高くまた高温安定性において問題がある。実際銀電極では700℃程度が使用の上限温度とされている。一方、白金は1000℃程度の高温においても使用が可能であるが、低温における性能に問題があり、また価格は非常に高いものである。

価格、性能などの問題点を解決する手段としてランタンコバルタイト系などのペロブスカイト型複合酸化物が利用されているが、全ての問題点を解決しているわけではない。価格、高温における性能については比較的問題が解決されているが、低温における応答性については問題が残されている。

〔問題点を解決するための手段〕

問題点を解決する手段について本発明者らは鋭意検討を行つた結果本発明に到つた。すなわち、本発明はペロブスカイト型複合酸化物にイオン導電性酸化物であるジルコニアあるいはセリアを混合してなる電極材料である。

具体的にはペロブスカイト型複合酸化物粉末にイオン導電性酸化物の粉末をボールミルなどを利用して均一に混合してペースト化した後、ベースとなる基材、すなわち固体電解質材料上に塗布した後焼成するか、又は溶射法などによりベースとなる基材、すなわち固体電解質の表面に接合した後焼成して電極を形成させる材料である。

このようにして得た電極は一般には接着性が高く多孔質であることが好ましいが、イオン導電性酸化物の添加により拡散が加速されるので、かなり緻密であつてもよい。

〔実施例〕

実施例 1

15 はアースを示す。

第1図、第2図に示す装置を使用して測定を行つた。固体電解質ベレット2は8モル%  $Y_2O_3$  安定化  $ZrO_2$  で厚み1mmである。アルミナセラミックパイプの両端3、4からのガスは3側を酸素分圧1atmとし、4側の酸素分圧0.1及び0.01atmとした。電極材料としては、 $La_{0.8}Sr_{0.4}CoO_3$  という組成のペロブスカイト型複合酸化物をベースとしこれにイオン導電性酸化物を加えたものを使用した。イオン導電性酸化物として本例では酸素イオン導電性である10モル%  $CaO$  安定化  $CeO_2$  を使用した。電極6の固体電解質ベレット2への取り付け方法としては電極材料粉末をテレピン油で分散させてペースト化した後、固体電解質ベレット2へ塗布し、800℃において1時間熱処理して焼き付けた。

このようにして得た酸素センサーの応答性を第3図に示す。第3図において横軸は測定温度、縦軸は起電力を示す。また図中  $PO_2 = 0.1 \text{ atm}$ 、 $PO_2 = 0.01 \text{ atm}$  に相当する直線はネルンスト

電極性能確認のため酸素センサーを例に検討を行つた。

第1図は測定に使用したセルの概略図である。アルミナセラミックパイプ1Aで固体電解質ベレット2を両側から押さえ付け、アルミナセラミックパイプ1Aの両端3、4から酸素濃度既知のガスを流入させ、アルミナセラミックパイプ1Aの端部とベレット2のすき間から排ガス5を流す構造となつている。6が測定用の電極であり、電圧検出用の白金線8は100メッシュの白金網7に接続されており、白金網7と電極6が接触するようになつている。なお1Bもアルミナセラミックパイプである。

電圧測定用の回路図を第2図に示す。9が第1図に示すセル部分である。第1図に示した8の白金線は電圧計10に接続されると同時に記録計11に接続され連続的に電圧の変化が測定できるようになつている。12はサンプル温度測定用の熱電対であり、13のゼロ接点を介して電圧-温度変換器14に接続されている。

(Nernst) の式から計算した理論起電力を示す。センサーとしてはなるべく低い温度まで、起電力がネルンストの式による計算値と一致することが好ましい。

本試験の結果、ペロブスカイト型複合酸化物のみでは  $PO_2 = 0.1 \text{ atm}$  においても約500℃まで計算値との一致はない。しかしイオン導電性酸化物であるセリアを添加することにより起電力の応答性はよくなり、300℃程度まで作動温度が低下する。

実施例 2

実施例1と同様な装置を使用し、ペロブスカイト型酸化物電極材料 ( $La_{0.8}Sr_{0.4}CoO_3$ ) と酸素イオン導電性酸化物であるセリアを各割合に混合して起電力の応答性を検討した。試験結果を第4図に示す。第4図は一方の酸素分圧を1atm、他方を0.1atmとした場合の各組成における、起電力の値がネルンストの式と一致する温度を示す。

ペロブスカイト型酸化物単独あるいはセリア

単独では非常に応答は悪いが両者を混合することにより、非常に性能向上することが認められた。ペロブスカイト型酸化物に対し、イオン導電性酸化物であるセリアを90%以下の量混合することで著しい性能向上が認められた。

#### 実施例3

第1図、第2図に示す試験装置を使用し、固体電解質ペレット2を酸素イオン導電性のセリア( $\text{CeO}_{0.9}\text{CaO}_{0.1}$ )とし、電極材料6としてペロブスカイト型複合酸化物である $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 及び酸素イオン導電性酸化物である8モル%トリシア安定化ジルコニアを混合したものを使用した。

試験結果を第5図に示す。第5図の意味するところは第4図と同じである。試験の結果センサー用の固体電解質ペレット2をセリア系に変えても、電極6にイオン導電性酸化物であるジルコニアを添加することにより、電極の性能向上が認められた。

#### 実施例4

実施例2と同様な試験方法により、ペロブスカイト型酸化物電極材料( $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ )と酸素イオン導電性酸化物であるジルコニアを各割合に混合して起電力の応答性を検討した。

試験結果を第6図に示す。第6図の意味するところは第4図と同じである。

ペロブスカイト型酸化物単独あるいはジルコニア単独で電極6にすると非常に応答は悪いが両者を混合することにより性能向上が認められた。ペロブスカイト型複合酸化物に対するイオン導電性酸化物であるジルコニアの混合は90%以下が好ましい。

イオン導電性酸化物としては本発明のジルコニア、セリアの他にトリシア( $\text{ThO}_2$ )、ハフニア( $\text{HfO}_2$ )があり、同様の効果が認められるが、トリシアは放射性であり、ハフニアは経済的に適用困難である。

〔発明の効果〕

電極材料としてペロブスカイト型複合酸化物

のみでなく、これに10～90重量%のイオン導電性酸化物を混合したものを使用すると電極性能がそれぞれ単独に比較し向上する。

#### 4. 図面の簡単な説明

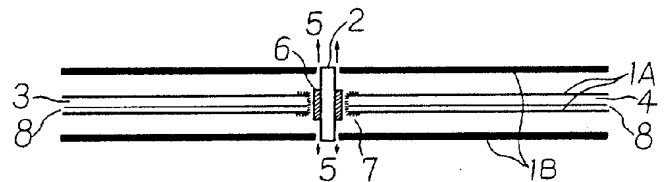
第1図；本発明を行うにあたり使用した、試験用セルの概略を示す図

第2図；本発明を行うにあたり使用した、試験装置の回路図

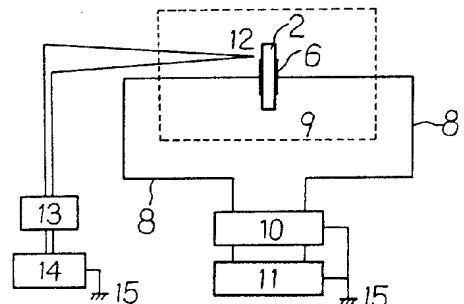
第3図、第5図；本発明電極材料の酸素ガスセンサーとしての応答性を示す図表

第4図、第6図；本発明電極材料の酸素ガスセンサーとしての最低応答温度を示す図表

第1図

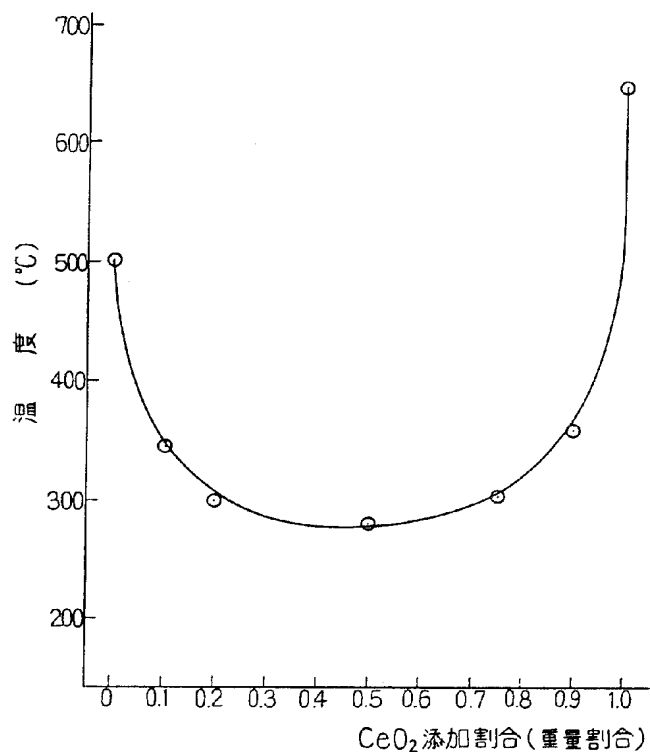


第2図

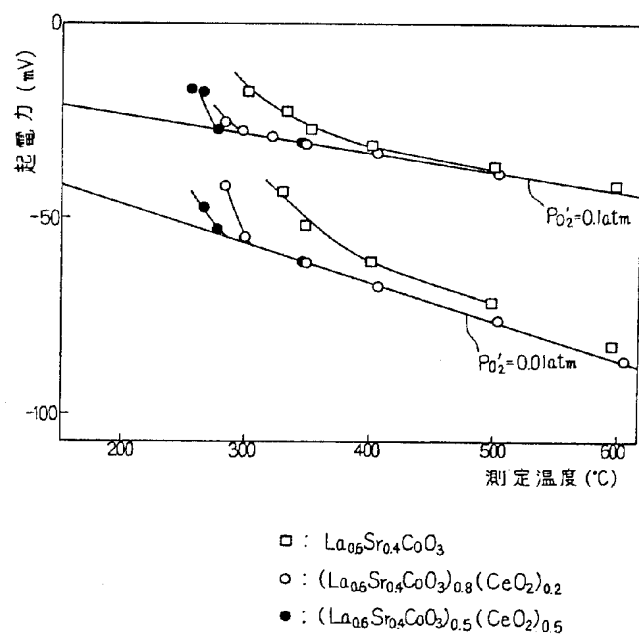


代理人	内	田	明
代理人	萩	原	亮一
代理人	安	西	篤夫
代理人	平	石	利子

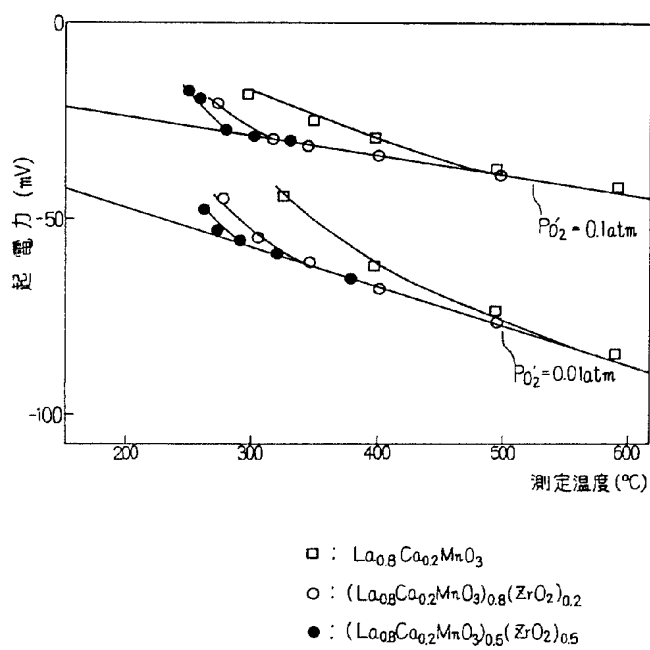
第4図



第3図



第5図



第6図

